

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Offenlegungsschrift 23 27 987

⑪

⑫

⑬

⑭

Aktenzeichen: P 23 27 987.0-43

Anmeldetag: 1. 6. 73

Offenlegungstag: 2. 1. 75

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zum Färben von Keratinfasern

⑦①

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

⑦②

Erfinder: Rose, David, Dipl.-Chem. Dr.; Weinrich, Erwin, Dipl.-Chem. Dr.;
4000 Düsseldorf

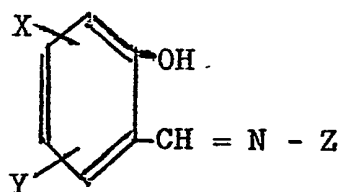
Patentanmeldung

D 4689

"Verfahren zum Färben von Keratinfasern"

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern mittels Metallkomplexverbindungen.

Es wurde gefunden, daß man Keratinfasern in vorteilhafter Weise beständige Färbungen geben kann, wenn man sie mittels eines komplexen Kations, das aus einem Nickelsalz und einem Komplexbildner der allgemeinen Formel



in der X und/oder Y Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe, Z eine Hydroxylgruppe, eine Harnstoff-, Thioharnstoff- oder Nitro-phenylamingruppierung darstellen, gebildet wird, färbt.

Als Beispiele für Liganden, die mit Nickelatomen die erfindungsgemäß zu verwendenden komplexen Kationen bilden, sind Salicylaldoxim, 5-Nitro-salicylaldoxim, 5-Brom-salicylaldoxim, 3,5-Dinitro-salicylaldoxim, 3-Nitro-5-brom-salicylaldoxim, 3-Nitro-5-fluor-salicylaldoxim, 5-Nitro-salicylaldehydsemicarbazon, 3,5-Dinitro-salicylaldehydsemicarbazon, Salicylaldehydthiosemicarbazon, 3,5-Dinitro-salicylaldehydthiosemicarbazon, 5-Nitro-salicylaldehyd-(2,4-dinitrophenyl)-hydrazon,

5-Brom-salicylaldehyd-(2,4)-dinitrophenyl-hydrazon zu nennen.

Die Herstellung der für die erfindungsgemäß zu verwendenden Nickelkomplexverbindungen erforderlichen Liganden kann nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von Salicylaldehyd bzw. dessen entsprechenden Derivaten mit Hydroxylamin- bzw. Hydrazinderivaten erfolgen.

Keratinfasern, die erfindungsgemäß gefärbt werden können, sind zum Beispiel Haare, Wolle, Pelze, Federn und Seide. Vielfach ist zur Erzielung gleichmäßiger Färbungen eine Vorbehandlung der Keratinfasern wie beispielsweise eine Wäsche oder Bleichung zweckmäßig.

Die Aufbringung der Farbkomplexe auf die Keratinfasern kann auf verschiedene Weise erfolgen. So kann man zunächst durch Umsetzen einer wässrigen Lösung eines Nickelsalzes mit einer Lösung des Liganden den Farbkomplex bilden. Für die Aufbringung auf die Keratinfasern wird dann der Farbkomplex in eine geeignete Komposition eingearbeitet, die eine Lösung, Emulsion oder eine Creme darstellen kann. Die Kompositionen enthalten zweckmäßigerweise ein nichtionisches oberflächenaktives Produkt wie z.B. Fettsäurealkanolamide, Alkylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, Fettsäuren oder Alkylphenole und in Form der Cremes übliche Dickungsmittel wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose oder Hydroxypropylcellulose, Stärke sowie höhere Fettalkohole, Paraffinöl sowie Parfümöle oder Haarpflegemittel. Der Gehalt der Kompositionen an Farbkomplexsalz soll sich in der Größenordnung von 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent bewegen. Der Gehalt der Kompositionen an nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln sowie gegebenenfalls an Dickungsmitteln kann in weiten Grenzen schwanken und wird sich im allgemeinen im Fall des nichtionischen Tensids im Bereich von 0,5 bis 30 Gewichtsprozent und im Fall des Dickungsmittels im Bereich von 0,1 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Komposition, bewegen. Der pH-Wert der Kompositionen

kann in den Grenzen zwischen 6 bis 11 schwanken, wird jedoch vorzugsweise zwischen 8 und 10 eingestellt. Die Einwirkungszeit der Kompositionen auf die Keratinfasern wird sich nach der Konzentration der Komposition, der gewünschten Farbstärke und dem Aufziehvermögen richten und in weiten Grenzen zwischen 1 bis 30 Minuten schwanken.

Die besten Färbeergebnisse werden in einem Zweistufenverfahren erhalten, wobei in erster Stufe die Keratinfasern mit einer Lösung, Emulsion oder Creme behandelt werden, die 1 - 3 Gewichtsprozent eines Nickelsalzes enthält. Die Behandlungsdauer kann 1 - 30 Minuten betragen. Anschließend werden die mit dem Metallsalz imprägnierten Keratinfasern in zweiter Stufe mit einer Lösung, Emulsion oder Creme behandelt, die den komplexbildenden Liganden in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Gewichtsprozent enthält. Der pH-Wert dieser Komplexbildnerzubereitungen kann sich in den Grenzen von 6 - 11 bewegen und beträgt vorzugsweise 8 - 10. Die Behandlungsdauer in zweiter Stufe bewegt sich wiederum in den Grenzen von 1 - 30 Minuten. Die Aufbringung der beiden Komponenten der Metallkomplexverbindungen kann auch in umgekehrter Reihenfolge erfolgen indem man zuerst die Lösung, Emulsion oder Creme mit dem komplexbildenden Liganden und in zweiter Stufe die Lösung, Emulsion oder Creme mit dem Nickelsalz aufbringt. In der Praxis ist jedoch der zuerst genannten Reihenfolge der Vorzug zu geben. Im Anschluß an den Färbevorgang werden die Keratinfasern gewaschen und getrocknet.

Die Kompositionen mit dem Gehalt an vorgebildeter Metallkomplexverbindung als auch diejenigen mit den Einzelkomponenten lassen sich falls erforderlich, vor der Verwendung mit Wasser verdünnen. Bei einer sehr geringen Löslichkeit der Metallkomplexverbindung in Wasser lassen sich wassermischbare Lösungsmittel und Lösungsvermittler wie z.B. Äthanol, i-Propanol, Aceton, Glycerin, Sorbit,

Polyäthenglykole mitverwenden um günstigere Lösungsverhältnisse zu schaffen.

Die Färbungen können bei Temperaturen zwischen 15 und 40°C, vorzugsweise zwischen 25 und 35°C durchgeführt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

BeispieleHerstellung von 3-Nitro-5-brom-salicylaldoxim

1,3 g (0,0053 Mol) 3-Nitro-5-brom-salicylaldehyd wurden in 50 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 0,55 g (0,008 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und 0,32 g (0,008 Mol) Natriumhydroxid in 5 ml Wasser gegeben. Das Gemisch wurde 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten der Lösung fiel das 3-Nitro-5-brom-salicylaldoxim aus, wurde abgesaugt und mit Wasser chloridfrei gewaschen. Die Ausbeute an reinem Produkt vom Schmelzpunkt 206 - 209°C betrug 1,3 g (94 % der Theorie).

In analoger Weise wurde das bisher in der Literatur gleichfalls nicht beschriebene 3-Nitro-5-fluor-salicylaldoxim vom Schmelzpunkt 158 - 160°C hergestellt.

Herstellung von 3,5-Dinitro-salicylaldehydsemicarbazon

1 g Semicarbazidhydrochlorid wurden mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat verrieben. Die Mischung wurde in einen Kolben überführt, mit 10 ml absolutem Äthanol aufgeköcht und heiß filtriert. Das Filtrat wurde mit 0,25 g 3,5 Dinitrosalicylaldehyd versetzt und 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Danach wurde die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen fiel 3,5-Dinitro-salicylaldehydsemicarbazon aus. Das Produkt wurde abgesaugt und gewaschen und besaß ohne weitere Reinigung einen Schmelzpunkt von 227°C.

Analog den in "Organikum" (1970) Seite 426 angegebenen Herstellungsvorschriften wurden nachstehend aufgeführte Salicylaldehyd-nitrophenyl-hydrazone hergestellt:

5-Nitro-Salicylaldehyd-(2,4-dinitrophenyl)-hydrazon vom Schmelzpunkt 315°C .

5-Brom-Salicylaldehyd-(2,4-dinitrophenyl)-hydrazon

Berechnet: C 35 % H 2,9 % N 15,3 %

Gefunden: C 34,2 % H 3,3 % N 15,8 %

Bei den vorstehend aufgeführten Produkten handelt es sich um bisher in der Literatur noch nicht genannte neue Verbindungen.

In einer Cremeemulsion, bestehend aus

10 Gewichtsteilen Fettalkoholen der Kettenlänge $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$

10 " Cetylstearylalkohol mit ca. 12 Mol Äthylenoxid

75 " Wasser

wurden jeweils 1 Gewichtsteil Nickelchlorid bzw. 1 Gewichtsteil in der nachstehenden Tabelle genannten Liganden eingearbeitet, der pH-Wert der Emulsion durch Zusatz von Ammoniak auf 8,5 eingestellt und mit Wasser auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt.

Zur Färbung wurde das Haar zunächst 20 Minuten mit der Metallsalz enthaltenden Emulsion und anschließend 20 Minuten mit der den Komplexbildner (Liganden) enthaltenden Emulsion behandelt. Anschließend wurde das Haar gewaschen und getrocknet. Zum Einsatz gelangte natürlich ergrautes Haar und es wurden die in nachstehender Tabelle aufgeführten Färbeergebnisse erhalten.

Färbeergebnisse an ergrautem Haar

Ligand

Farbe der Strähne

Salicylaldoxim

graugrün

5-Nitro-salicylaldoxim

gelb

<u>Ligand</u>	<u>Farbe der Strähne</u>
3-Nitro-5-brom-salicylaldoxim	olivgelb
5-Brom-salicylaldoxim	graugrün
3,5-Dinitro-salicylaldoxim	graugelb
3-Nitro-5-fluor-salicylaldoxim	olivgelb
5-Nitro-salicylaldehydsemicarbazon	chartreusegelb
3,5-Dinitro-salicylaldehydsemicarbazon	olivgrün
Salicylaldehydthiosemicarbazon	olivgrün
3,5-Dinitro-salicylaldehydthiosemicarbazon	goldgelb
5-Nitro-salicylaldehyd-(2,4-dinitro-phenyl)-hydrazon	absinthgelb
5-Brom-salicylaldehyd-(2,4-dinitro-phenyl)-hydrazon	olivgrün

Die in vorstehend beschriebener Weise gefärbten Haarsträhnen wurden nach üblichen Verfahren auf Farbestechtheit geprüft und zwar mittels einer Blondiercreme, einer Superblondiercreme, einer Kaltwellbehandlung, eines Farbabziehverfahrens und nach DIN 54004 auf Lichtechtheit. Dabei wurden die in nachstehender Tabelle aufgeführten Werte erhalten.

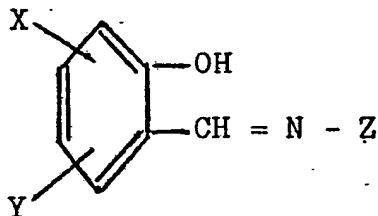
Ligand	Metall	Blondierung	Superblondierung	Kaltwelle	Abziehmittel	Lichtechtheit (Stufe)
5-Nitro-salicylaldoxim	Ni	++	++	++	+	5

Bedeutung der Bezeichnungen:

+++	sehr gut
++	gut
+	befriedigend
-	nicht ausreichend

Patentansprüche

- 1) Verfahren zum Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, daß die Keratinfasern mittels eines komplexen Kations, das aus einem Nickelsalz und einem Komplexbildner der allgemeinen Formel



in der X und/oder Y Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe, Z eine Hydroxylgruppe, eine Harnstoff- Thioharnstoff- oder Nitrophenylamingruppierung darstellen, gebildet wird, gefärbt werden.

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu färbenden Keratinfasern menschliche Haare sind.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Färbung dienende komplexe Kation in Form einer Lösung, Emulsion oder Creme zum Einsatz gelangt, die 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent des Metallkomplexes enthält.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Färbung dienende komplexe Kation in Form einer Lösung, Emulsion oder Creme zum Einsatz gelangt, die einen pH-Wert von 6 - 11, vorzugsweise 8 - 10 aufweist.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbung in einem Zweistufenverfahren durchgeführt wird, wobei das komplexe Kation in der Keratinfaser in situ aus dem Nickelion und dem Liganden erzeugt wird.

- 6) Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zu färbenden Keratinfasern nacheinander mit einer Lösung, Emulsion oder Creme, die 1 - 3 Gewichtsprozent eines Nickelsalzes sowie einer solchen, die 0,05 bis 5 Gewichtsprozent des Liganden enthalten, behandelt werden.
- 7) Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Färben verwendeten Lösungen, Emulsionen oder Cremes 0,5 bis 30 Gewichtsprozent eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels und gegebenenfalls 0,1 bis 25 Gewichtsprozent eines Dickungsmittels enthalten.
- 8) Mittel zum Färben von Keratinfasern nach Anspruch 1 - 4 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 5 Gewichtsprozent des Nickelkomplexes, 0,5 bis 30 Gewichtsprozent eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels und gegebenenfalls 0,1 bis 25 Gewichtsprozent eines Dickungsmittels, bezogen auf die gesamte Komposition, enthält und einen pH-Wert von 6 - 11, vorzugsweise 8 - 10, aufweist.
- 9) Mittel zum Färben von Keratinfasern nach Anspruch 1, 2 und 5 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie jeweils 1 bis 3 Gewichtsprozent eines Nickelsalzes bzw. 0,05 bis 5 Gewichtsprozent der komplexbildenden Verbindung, 0,5 bis 30 Gewichtsprozent eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels und gegebenenfalls 0,1 bis 25 Gewichtsprozent eines Dickungsmittels, bezogen auf die gesamte Komposition, enthalten und einen pH-Wert von 6 - 11, vorzugsweise 8 - 10, aufweisen.
- 10) 3-Nitro-5-brom-salicylaldoxim.
- 11) 3-Nitro-5-fluor-salicylaldoxim
- 12) 3,5-Dinitro-salicylaldehydsemicarbazon
- 13) 5-Nitro-salicylaldehyd-(2,4-dinitrophenyl)-hydrazon
- 14) 5-Brom-salicylaldehyd-(2,4-dinitrophenyl)-hydrazon